THERMOPLASTIC RESIN FOAM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2003306570 (A)

Publication date: 2

2003-10-31

Inventor(s):

KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI TOSHITAKA; SANO SHINKO; OYAMA

SHIGERU; KUROKAWA ATSUSHI; SAITO HIROSHI

Applicant(s):

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO: IDEMITSU TECHNOFINE CO LTD

Classification:

- international:

C08J9/12; B01J3/00; C08J9/00; B01J3/00; (IPC1-7): C08J9/12; B01J3/00;

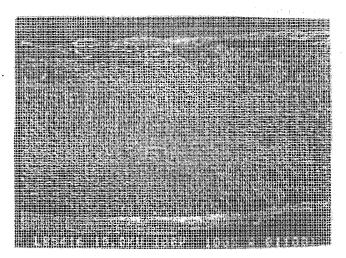
C08L101/00

- European:

Application number: JP20020151599 20020417 **Priority number(s):** JP20020151599 20020417

Abstract of JP 2003306570 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin foam having microscopic and homogeneous foam cells, and a method for manufacturing the same.; SOLUTION: The thermoplastic resin foam is manufactured by impregnating a thermoplastic resin composition, comprising 100 pts.wt. of a thermoplastic resin and 2-100 pts.wt. of a natural organic filler, with a supercritical fluid under high pressure and then by decreasing the temperature and/or pressure for causing the thermoplastic resin composition to foam. The addition of the natural organic filler to the thermoplastic resin results in a homogeneous dispersion of the supercritical fluid throughout the thermoplastic resin during the foaming process for the realization of a thermoplastic resin foam with its foam cells microscopic and homogeneous.; COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

翐 <1 羋 华 噩 4 (12) (19) 日本国特許庁 (JP)

(11)特許出願公開番号

 $\widehat{\mathbb{S}}$

特開2003—306570

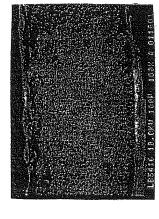
平成15年10月31日(2003.10.31) (P2003-306570A) (43)公開日

	(学)	7.4				6 A)												
	テーマコード(参考)	4F074				鬱面 (全			3番1号		村	3番1号		幹跑 1		計地1		
		CER	CEZ	A		請求項の数7	3657	出光石油化学株式会社	東京都墨田区横橋一丁目6番1号	2384	出光テクノファイン株式会社	東京都墨田区横綱一丁目6番1号	川東 宏至	千葉県市原市姉崎海岸1番地1	金井 俊孝	千葉県市原市姉崎海岸1番地1	6759	弁理士 渡辺 喜平
		9/12		3/00	01:00	未離來	81000	出光	東京都	500242384	田光ラ	東京都		千载		千類	100086759	并理
	(1	C081		B 0 1 J	C08L 101:00	審蛮請求	(71) 出願人 000183657			(71) 出願人			(72) 発明者		(72) 発明者		(74)代理人	
AND THE RESERVE OF THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NOT THE PERSON NAMED IN COLUMN TWO IS NAMED I	識別記号	CER	CEZ				特顯2002—151599(P2002—151599)		平成14年4月17日(2002.4.17)									
	(51)Int.Cl.7	C08J 9/12		B 0 1 J 3/00	# C081 101:00		(21)出願番号		(22)出版日									

熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法 (54) [発明の名称]

【課題】 微細で均一な発泡セルを有する熱可塑性樹脂 発泡体及びその製造方法を提供する。

部圧下、超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/叉は 圧力を下げて発泡させて得られる熱可塑性樹脂発泡体及 びその製造方法。熱可塑性樹脂に、天然有機物充填剤を 熱可塑性樹脂内に均一に分散するため、発泡セルが微細 【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 充填剤2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に 配合することにより、発泡成形時に、超臨界状流体が で均一な、熱可塑性樹脂発泡体が得られる。



(2) 003-306570 (P2003-~70

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 マイクロセルラー発泡方法により発泡させてなる熱可塑 充填剤2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を、

【請求項2】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 **乾填剤2~100重量部を含み、発泡セルの最大粒径が** 200μm以下、独立発泡セルが発泡部の50容積%よ り多い熱可塑性樹脂発泡体。

上、50重量部未満である請求項1又は2に記載の熱可 [請求項3] 前記天然有機物充填剤が、2重量部以 塑性樹脂発泡体。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系 **樹脂又はポリオレフィン系エラストマーである請求項1** ~3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

47 ロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、麻、綿、キチ ン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又は竹粉である 請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡 [請求項5] 前記天然有機物充填剤が、シルク、

【請求項6】 前記天然有機物充填剤の平均粒径が、1 00μm以下である請求項1~5のいずれか一項に記載 の熱可塑性樹脂発泡体。 【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 高圧下超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/又は圧 充填剤2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に、 力を下げて発泡させる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。 【発明の詳細な説明】

[0001]

最終頁に続く

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂発泡 **体に関し、特に、天然有機物充填剤を配合してなる熱可** 塑性樹脂発泡体及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂発泡体は、住宅、自動車、航空機の 壁紙等の内装材、鞄靴雑貨分野における人工皮革材、ま た、吸着材、フィルター等に使用されている。樹脂発泡 体を製造する方法として、フロン、ブタン等のガス発泡 による方法、化学発泡剤添加による方法、水添加による 方法がある。しかし、これらの方法は以下のような問題 を有していた。

- 1. 微細な発泡体が得られない。
- 2. 発泡剤により環境が汚染される。
- 3. 可燃性ガスを用いる場合、設備を防爆構造とする必
 - 4. 十分軽量な発泡体が得られない。

上記の問題を解決する方法として、超臨界状流体を利用 した発泡方法(マイクロセルラー発泡方法)が提案され

[0000]

【発明が解決しようとする課題】しかし、厚肉シート状

ンダーに超臨界状流体を供給して発泡させる場合も同様 に含浸させることは難しく、発泡しないか、たとえ発泡 りがちであった。また、射出成形機や押出成形機のシリ 2個脂成形物に超臨界状流体を、短時間で均一かつ多量 しても発泡倍率が小さく、発泡セルの分布が不均一にな な発泡セルを有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方 な問題があった。本発明は上記課題に鑑み、 法を提供することを目的とする。

[0004]

に本発明者らは、天然有機充填剤を配合した樹脂組成物 を、超臨界状流体を利用して発泡させると、発泡セルが 【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため 緻密で均一に分布する発泡体が得られることを見出し、 本発明を完成させた。

【0005】本発明の第一の態様によれば、熱可塑性樹 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 含む熱可塑性樹脂組成物を、マイクロセルラー発泡方法 により発泡させてなる熱可塑性樹脂発泡体が提供され 【0006】本発明の第二の態様によれば、熱可塑性樹 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 含み、発泡セルの最大粒径が200μm以下、独立発泡 セルが発泡部の50容積%より多い熱可塑性樹脂発泡体 が提供される。

麻、綿、キチン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又 は竹粉である。好ましくは、天然有機物充填剤の平均粒 【0007】好ましくは、天然有機物充填剤は、2重量 部以上、50重量部未満である。好ましくは、熱可塑性 樹脂は、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系工 ラストマーである。好ましくは、天然有機物充填剤は、 シルク、セルロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、

【0008】本発明の第三の態様によれば、熱可塑性樹 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 径は、100μm以下である。

含む熱可塑性樹脂組成物に、高圧下超臨界状流体を含浸 させた後、温度及び/又は圧力を下げて発泡させる熱可 塑性樹脂発泡体の製造方法が提供される。

タロセン触媒で重合した、密度0,850~0,920 レフィン系樹脂、エチレン…プロピレン共重合体、エチ ストマー、エチレンプロピレンラバー(EPR)や、メ ロセルラー発泡方法により発泡させた発泡体である。熱 ン、ポリプロピレン、ポリエチレン(HDPE、LDP 一ト共重合体、アイオノマ一等のポリオレフィン系エラ 【発明の実施の態様】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、熱可塑性樹脂及 び天然有機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、マイク 可塑性樹脂は、特に限定されないが、例えばポリスチレ E、LLDPE、ULDPE、VLDPE)等のポリオ レンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレ [6000]

(3) 003-306570 (P2003-0>70

g/cm3のボリエチレンのようなオレフィン系エラストマー、ボリ塩化ビニル、ボリウレタン、ボリエステルボリアミド等がある。この中で、ボリブロビレン、ボリエチレン、エチレン一プロピレン共産合体、エチレンー 酢酸ビニル共産合体、エチレンーエチルアクリレート共産合体、アイオノマーが摂ましい。

である場合は2次凝集が激しく、分散が困難となり、平 る。繊維径が2nm未満では、絡み合いにより分散が困 キチン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又は竹粉等 が好ましい。特に好ましくは、シルク、ウール、卵穀膜 である。天然有機充填剤の形状は、特に限定はなく、板 **伏、粉末状又は繊維状でよい。好ましくは、粉末状であ** る。粉末状である場合、平均粒径は、好ましくは100 m、より好ましくは100nm~30μm、特に好まし くは2μm~10μmである。 平均粒径が10μm未満 均粒径が100μmを超える場合は十分に均一な発泡セ 敷維状である場合は、その繊維径は、好ましくは2 n m 難であり、繊維径が20 μ m を超えると機械強度が低下 する恐れがある。天然有機充填剤の配合量は、上記熱可 第、好ましくは2~50重量都、特に好ましくは5~4 な発泡セルの発泡体ができず、また軟質の発泡体が得ら ルが得られないため、機械強度が低下する恐れがある。 100種量部を超える場合は、ガス抜けが発生し、均-5重量部である。2重量部未満では、十分に発泡せず、 【0010】天然有機充填剤は、特に限定されないが、 白色又は皮革色の調色に適していることから、シルク、 セルロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、麻、綿、 um以下である。より好ましくは100μm~10n ~20 μm、特に好ましくは10nm~10μmであ 塑性樹脂100重量部に対して2重量部~100重量

る。最大セル径が200mより大きい場合は発泡体の 機械的強度が低下する恐れがある。熱可塑性樹脂が、例 えば、超低密度ポリエチレンや超超低密度ポリエチレン (密度0:830~0.920g/cm³) のような軟 質ポリエチレン、EPRのようなオレフィン系エラスト 【0011】また、本発明は、熱可塑性樹脂と天然有機 下、独立発泡セルが、発泡部の50容積%より多い発泡 で、発泡体に適度な弾性があり、触惑がよくなる。熱可 塑性樹脂発泡体の、発泡セルの最大セル径は、好ましく 最大セル径は20μm以下になり、大概の場合は10μ マーの場合は、発泡セル径は非常に小さく緻密になり、 m以下になる。発泡倍率は、好ましくは1.2倍以上、 **体である。独立発泡セル部が50容積%より多いこと** 物充填剤を含み、発泡セルの最大粒径が200μm以 は100μm以下、より好ましくは70μm以下であ より好ましくは1.3倍以上である。

ライコランである。 の12月 海小野性情報沿体には、禁中製性樹脂の 溶機原力を調整し、発泡体の発泡やルの大きさを削削す るために、溶機振力調整剤を添加してもよい。溶機張力

調整剤としては以下のものがある。

(1) 分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂 熱可塑性樹脂に分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂を使用 してもよいが、通常の直鎖タイプの熱可塑性樹脂に分岐 解析造を有する熱可塑性樹脂を運宜配合してもよい。分 検剤としては、熱可塑性樹脂分子の基本骨格と同一又は 類似の骨格からなり3官能以上の反応基を有していれば はい。例えば、ポリスチレンであれば、トリビニルベン ゼン等の分岐剤が挙げられ、これらを 0. 1~5重量% 程度含むスチレンモノマーを重合して得られた重合体が 保度をカスチレンモノマーを重合して得られた重合体が 使用でき、ポリカーボネートであれば、分岐剤としては 0. 1. 1. 1 トリス (4 ートドロキシフェニル) エタンが好適に用いることができる。 然可塑性樹脂の分子構造中に分岐構造を有するもの以外に、高分子量アクリル系樹脂を添加して同様の高溶酸張力を発現させることができる。高分子量アクリル系樹脂の重量平均分子量としては30万以上が好ましく、200万以上がより好ましい。三菱レーョン(株)社製P530A、P551A等が適用できる。

(2) 高分子量アクリル系樹脂

(3)ボリテトラフルオロエチレン 溶離張力が向上するフィブリル形成能を有するものが好 適である。 (4) ボリテトラフルオロエチレン含有複合的体 三菱レーヨン (株) 社製A3000等を用いることができる。上記(1) ~ (4) をそれぞれ単独で使用しても 良く、又は混合して使用してもよい。溶酸振力調整剤の 添加量としては上記熱可塑性が脂、用途、要求特性に じて適宜選定すればよいが、好ましくは0.1~10重 量%、より好ましくは1~5年重架である。添加量が

乗の・カメラン、なす、「本事」、「本事」、「Source」、 10.1 重量%未満では、十分な溶解肝力が得られないが、 2.発治形態を削御できなくなり、10重量%を超える と、発治が不均一となり好ましくない。

[0013]また、本発明の目的を損なわない範囲で、 難燃剤、難燃助剤(例えば三酸化アンチモン、アンチモン ン酸ナトリウム等)、核剤(例えばステアリン酸ナトリ ウム、エチレンーアクリル酸ナトリウム共重合体等)、 安定剤(例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル 等)、酸化防止剤(例えばモンダードフェノール系化合 物等)、光安定剤、着色剤、清剤、離型剤、帯電防止 剤、防力ビ剤、抗菌剤等を配合してもよく、また少量の ゴム等を添加してもよい。

[0014]続いて、熱可塑性樹脂発泡体の製造方法について説明する。熱可塑性樹脂発泡体は、上記の熱可塑性樹脂、天然有機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物、又はこの組成物を予め溶機退練し、成形したものを、マイクロセルラー発泡して製造できる。ここでマイクロセルラー発泡方法とは、超臨界状流体を発泡剤として使用する発泡方法をいう。具体的には、高圧下、固体状態又は溶離状態で整路線を含浸させた後、温度及び/又溶離状態で超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/又

(4) 003-306570 (P2003-,70

は圧力を下げて発泡させる。

[0015]超路界状流体とは、臨界温度および臨界圧力を超えた温度および圧力下の流体をいう。超臨界状態では、ガスの密度が急激に上昇し、気体とも液体ともつかない流体の状態となる。尚、本発明において、超臨界状流体は亜臨界流体を含む。超臨界状流体は、上記熱可塑性樹脂組成物に溶け込むことができかつ不活性であれば特に限定はされないが、安全性、コスト等の面から二酸化炭素や窒素又はこれらの混合ガスが好ましい。

[0016] 超臨界状流体を使用して発泡体を作製するには、超臨界状流体を射出成形機、押出成形機、オートクレーブ等の内部に供給して、熱可塑性樹脂組成物に消解、オートカレーブ等の内部に供給して、熱可塑性樹脂組成物の活種混練時に、特別で含浸させることができる。オートクレーブを用いる場合は、子が成形した熱可塑性樹脂組成物をオートクレーブを用いる場合は、子が成形した熱可塑性樹脂組成物をオートクレーブも開いる場合は、子が成形した熱可塑性樹脂組成物をオートクレーガに置いて超臨界状流体をも浸させることができる。また、超臨界状流体を加圧又は減圧した状態で注さる。また、超臨界状流体を加圧又は減圧した状態で注ッ方方法や、液体状態の不活性ガスをプランジャーボンブ等で注入する方法もある。

【0017】超臨界状流体を含浸させる場合の圧力は、 会没させる超臨界状流体の臨界圧以上を必須とする。例 えば、二酸化炭素では、臨界圧力が7.4 MPa、臨界 温度が31℃であり、窒素では、臨界圧力が3.4 MP a、臨界温度が-147℃である。含浸圧力は、より含 浸速度を向上させるために、好ましくは15MPa以 上、さらに好ましくは20MPa以上である。

【0018】 熱可塑性樹脂組成物に超臨界状流体を含浸 させた後、温度及び/又は圧力を下げることにより超臨 で下げる。例えば、熱可塑性樹脂組成物が可塑化してい る温度で、系内の圧力を下げることにより、超臨界状流 体を膨張させて発泡体を得る。具体的には、賦形した成 形体に、オートクレーブ内で超臨界状流体を浸透させた 場合は、オートクレーブから出して常温常圧下に放置す ればよい。押出成形の場合は、超臨界状流体を浸透させ ロール圧を調整して、温度、圧力とも下げて臨界条件か ら外れるようにすればよい。また、射出成形機を用いる 場合は、超臨界状流体を含浸させた熱可塑性樹脂組成物 を金型内に充填させると、温度、圧力がともに下がって 超臨界状態が解除する。シート成形物以外の型物の成形 については、射出成形機を適用することにより製造でき 界状態を解除させて発泡させる。通常は、圧力を常圧ま た樹脂組成物を、ロール間に押出す際に、ロール温度、

【0019】本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、天然有機 充壌材の効果により、軽量で、発泡セルが微細で、均質 な樹脂発泡体となる。さらに、天然有機充填材を含むた め、感触がよく、吸放湿性がよい。よって、具体的には 壁紙、内装材、家具、車両内装材、椅子、シート、鞄、 雑質等に好適に使用できる。また、フロンガス、化学発

泡剤又は可燃ガスを使用しないため、環境を汚染しない で発泡体を製造することができる。

[0020]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、各例で得られた樹脂成形体の評価は下記の通りである。

尚、スキン層がある場合は、スキン層も含めた密度を測 定した。 1つ1 鼻+※治セル及・非参判電子顕微鏡により、倍素

(2)最大発泡セル径:走査型電子顕微鏡により、倍率 100倍で観察し、撮影した写真で確認できる、最大セ ルの長径の値を測定した。

(3)発泡倍率:発泡前の密度を発泡後の密度で除してまかた。

【0021】実施例1

ク粉(出光テクノファイン(株)製、出光プロテインパ 泡体の割断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を ウダーK-SF)5重量部を配合し、厚さ約300μm ブに、30mm角の上記シートを入れ、二酸化炭素をオ ートクレーブ内に圧力20MPaで供給し、超臨界状流 発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.45g/c m³、発泡倍率は2倍であった。また、最大発泡セル径 は約70μmで、すべて独立発泡セルであった。この発 図1に示す。尚、以下に示す図2~5の、100μmの 設定温度200℃の混練ロールを使用して、ポリプロピ =7g/10分)100重量部に平均粒径5μmのシル のシートを作製した。内容積100ccのオートクレー 後、オートクレーブ内の圧力を大気圧まで急速に減圧し レン(出光石油化学製、出光ポリプロF740N;MI 体状態にして、温度80℃で1時間含浸させた。その スケールは、図1と同じである。

【0022】実施例2

シルク粉の配合量が18重量部である以外は、実施例1 と同じ方法により、厚さ約500μmのシートを作製し た。このシートを実施例1と同じ方法により発泡体を作 製した。この発泡体の密度は0.71g/cm³、発泡 構製は1.4倍であった。また、最大発泡セル径は約6 0μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の 割断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図2に

【0023】実施例3

表に温度200℃の混雑ロールを使用して、熱可塑性エラストマー (ダウ・ケミカル社製、ENGAGE EG8100)100重量都に、実施例1と同じシルク粉11重量都を配合し、厚さ450μmのシートを作製した。このシートを実施例1と同じ方法により、発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.628/cm³、発泡倍率は1.4倍であった。最大発泡セル径は約15μmで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の割断

(5) 003-306570 (P2003-DJ70

面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図3に示

[0024] 実施例4

最大発泡セル径は約15μmで、すべて独立発泡セルで あった。この発泡体の割断面の倍率100倍における電 実施例1と同じシルク粉2重量部を配合した他は、実施 例3と同じ条件で発泡体を作製した。この発泡体の密度 は0.65g/cm³、発泡倍率は1.3倍であった。 子顕微鏡写真を図4に示す。

[0025] 比較例1

り、厚さ約400μmのシート状の熱可塑性樹脂組成物 成形品を作製した。このシートを実施例1と同じ方法に らなかった。この発泡体の割断面の倍率100倍におけ る電子顕微鏡写真を図5に示す。この結果、熱可塑性樹 脂に配合した天然有機物充填剤が、発泡セルの形成に有 より発泡体を作製した。この場合、発泡はほとんど起こ シルク粉を配合しない他は、実施例1と同じ方法によ

効に作用していることが確認できた。

【発明の効果】本発明によれば、微細で均一な発泡セル を有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法を提供す ることができる。

[図面の簡単な説明]

【図1】実施例1で作製した発泡体の割断面の倍率10 0倍における電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例2で作製した発泡体の割断面の倍率10

0倍における電子顕微鏡写真である。

【図3】 実施例3で作製した発泡体の割断面の倍率10

0倍における電子顕微鏡写真である。

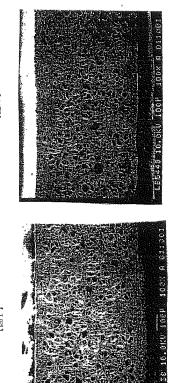
【図4】実施例4で作製した発泡体の割断面の倍率10 0倍における電子顕微鏡写真である。

[図5] 比較例1で作製した発泡体の割断面の倍率10

0倍における電子顕微鏡写真である。

[図2]

[図1]



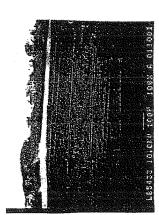
[図4]

[図3]



!(6) 003-306570 (P2003-(-70

[図2]



の熱き
./
""
1
0/
- 5
ــــــــــــــــــــــــــــــــــــــ
`\
• • • •
1

					東京農工
佐野 真弘	千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地	大山 茂	千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地	黒川 敦	東京都小金井市中町2-24-16 東京農工
72) 発明者		(72) 発明者		(72)発明者	

大学内

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工 AA20 AA22 AA23 AA25 AA31N Fターム(参考) 4F074 AA02 AA03 AA04 AA16 AA17 AA32 AA39 AA48 AE01 AG01 BA32 BA33 BA86 CA22 CA24 大学内

(72) 発明者 斎藤 拓

DA12 DA32 DA35 DA39 DA43 DA45 DA59

CC10X CC34X DA02 DA03